

**SURFACE COATING AGENT OF PAPER**

Patent Number: JP8039927  
Publication date: 1996-02-13  
Inventor(s): SUGIYAMA TOSHIAKI; others: 02  
Applicant(s): HYMO CORP  
Requested Patent: JP8039927  
Application Number: JP19940197152 19940801  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/00; C08F20/42; C08F20/58; D21H19/20  
EC Classification:  
Equivalents: JP3216064B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To enhance the color developability, resolving power, water resistance, light fastness, setting properties and strength of ink by adding six kinds of repeating units respectively represented by specific formulae in specific ratios and specifying a value of reduced viscosity.

**CONSTITUTION:**Repeating units respectively represented by first and second formulae are respectively added in a ratio of 20-90mol% and a repeating unit represented by third formula is added in a ratio of 0-40mol% and a repeating unit represented by fourth formula is added in a ratio of 0-70mol% and a repeating unit represented by fifth formula is added in a ratio of 0-70mol% and a repeating unit represented by sixth formula is added in a ratio of 0-20mol%. A value of reduced viscosity measured with respect to a soln. of 0.1g/dl in a 1N saline soln. at 25 deg.C is specified to 0.1-10dl/g. In the formulae, R<1> and R<2> are a hydrogen atom or a methyl group, R<3> is a 1-4C alkyl group, R<4> is a hydrogen atom and others, X<-1> is an anion, Y is COOM and others and M is a cation.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-39927

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B		
C 0 8 F 20/42	MMX			
20/58	MNG			
			D 2 1 H 1/34	D
				H
			審査請求 未請求 請求項の数8	F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-197152

(22)出願日 平成6年(1994)8月1日

(71)出願人 000142148

ハイモ株式会社

東京都品川区西五反田2丁目20番1号

(72)発明者 杉山 俊明

東京都中央区銀座7-13-15 ハイモ株式  
会社内

(72)発明者 鎌田 理

東京都中央区銀座7-13-15 ハイモ株式  
会社内

(72)発明者 福嶋 礼造

東京都中央区銀座7-13-15 ハイモ株式  
会社内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 紙の表面塗布剤

(57)【要約】

【目的】 抄紙後の紙表面上に塗布することにより、紙の表面強度、内部強度、耐水性、耐光性、アニオン性水性インキの定着性などを改良でき、カラー写真に匹敵する程度の高解像度、高品質の記録画像が得られる被記録材としても好ましく使用できる紙の表面塗布剤を提供する。

【構成】 アミジン構造を有する繰り返し単位およびその他の特定の繰り返し単位を特定割合で含む水溶性高分子であって、1規定の食塩水中0.1g/dlの溶液として25℃で測定した還元粘度の値が0.1~10dl/gである水溶性高分子からなることを特徴とする。

(2)

特開平8-39927

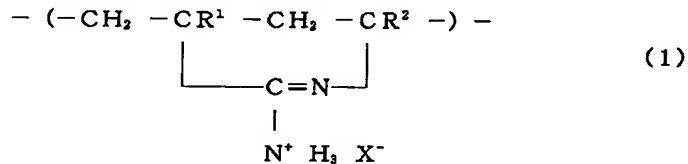
1

2

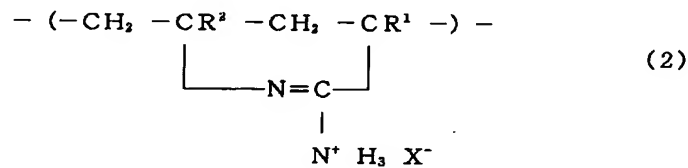
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)および/または(2)で表される繰り返し単位を20～90モル%、下記(3)で表される繰り返し単位を0～40モル%、下記(4)で表される繰り返し単位を0～70モル%、下記(5)で表される繰り返し単位を0～70モル%、下記(6)で表\*

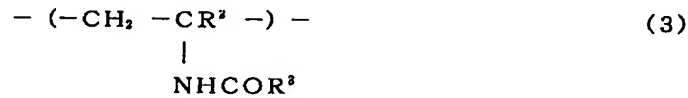
\*される繰り返し単位を0～20モル%含有し、1規定の食塩水中0.1g/dlの溶液として25℃で測定した還元粘度の値が0.1～10dl/gであることを特徴とする水溶性高分子からなる紙の表面塗布剤。  
【化1】



【化2】



【化3】



【化4】



【化5】



【化6】



30

(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup>は炭素数1から4のアルキル基、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはカルボキシメチル基、X<sup>-</sup>は陰イオン、YはCOOM、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、Mは陽イオンをそれぞれ表す。)

【請求項2】 繰り返し単位(1)および/または(2)が40～80モル%であることを特徴とする請求項1記載の紙の表面塗布剤。

【請求項3】 N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとの共重合体の酸加水分解物からなることを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の紙の表面塗布剤。

【請求項4】 印刷適性を改善することを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤。

【請求項5】 インクジェット用の記録紙用として使用することを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤。

【請求項6】 インクセツ性向上剤として使用することを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤。

【請求項7】 紙の表面強度を向上させることを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤。

【請求項8】 紙の内部強度を向上させることを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は表面の紙質を向上させるための紙の表面塗布剤に関する。さらに詳しくは、アミジン構造単位を有する水溶性高分子を抄紙後の紙表面上に塗布することにより、インクの発色性に優れ、高解像度で、耐水性が高く、かつ耐光性も向上し、またインクのセツ性、表面強度や内部強度も向上する紙の表面塗布剤に関する。

50 【0002】

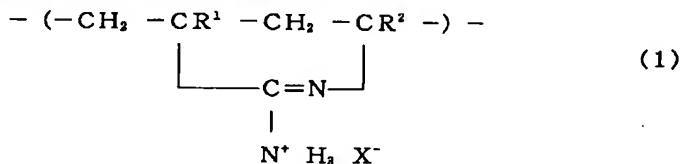
【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を発生、飛翔させて紙などの被記録材に付着させて記録を行うものである。この方式は騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字の行える記録方式として急速に普及している。このインクジェット記録法に使用される被記録材としては、従来一般的な紙が使用されてきた。しかし、記録の高速化あるいは多色化などの装置の性能の向上や用途の拡大にともない、インクジェットの被記録材に対してもより高度な特性が要求されるようになった。

【0003】すなわちカラー写真に匹敵する程度の高解像度、高品質の記録画像を得るための被記録材としては、

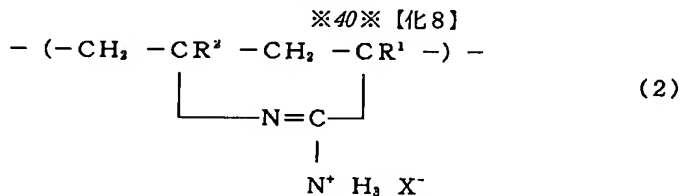
- (1) インクの吸収が速やかであること。
- (2) インクドットが重なった際に、後で付着したインクが前のドットに流れ出さないこと。
- (3) インクドットの形状が真円に近く、またその周囲が滑らかであること。
- (4) インクドットの径が必要以上に大きくならないこと。
- (5) インクドットの濃度が高く、ドットの周辺がぼけないこと。
- (6) インクの発色性が優れたものであること。

などの諸要求を満たすことが必要である。また耐水性、耐光性も同時に必要である。しかしながらこれら諸要求をすべて満たした被記録材は未だ見いだされていない。

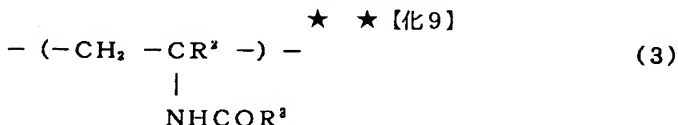
【0004】たとえばインク吸収性を高めるためには尿素-ホルムアルデヒド樹脂を塗工層中に含有させる(特開昭53-49113号公報)、塗工層中の顔料に非膠質シリカ粉末を使用する(特開昭55-51583号公報)などが開示されている。これらの方法によりインク吸収性の改善が見られるが、記録画像の耐水性に欠けるという大きな問題がある。記録画像の耐水性向上にはカチオン性高分子を塗工層中に含有させる方法が採ら\*



【0009】



【0010】



【0011】

50 【化10】

\*れている。たとえばポリエチレンイミン(特開昭56-84992号公報)、ポリエチレンイミンの有機酸塩(特開昭59-198186号公報)、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド(特開昭59-20696号公報)、ポリアリルアミン塩酸塩(特開昭62-174184号公報)、ポリビニルアミンホモポリマー(特開昭64-8085号公報)などが開示されている。しかしこれらの高分子化合物はある程度耐水性を向上させるものの、耐光性の向上はまだ不十分であり、逆に耐光性が低下してしまう例もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクの発色性に優れ、高解像度で、耐水性が高く、かつ耐光性も向上した被記録材を開発することである。

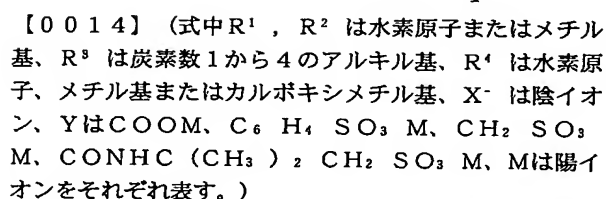
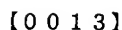
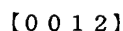
【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため本発明者等が鋭意研究を行った結果、アミジン構造を有する特定の水性高分子を基材中または基材上に設けた塗工層に含有させることにより、耐水性および耐光性のある記録画像を形成する被記録材料が得られることを見出し本発明を成すに至った。

【0007】本発明の請求項1の発明は、下記(1)および/または(2)で表される繰り返し単位を20~90モル%、下記(3)で表される繰り返し単位を0~40モル%、下記(4)で表される繰り返し単位を0~70モル%、下記(5)で表される繰り返し単位を0~70モル%、下記(6)で表される繰り返し単位を0~20モル%含有し、1規定の食塩水中0.1g/dlの溶液として25℃で測定した還元粘度の値が0.1~10dl/gであることを特徴とする水性高分子からなる紙の表面塗布剤である。

【0008】

【化7】



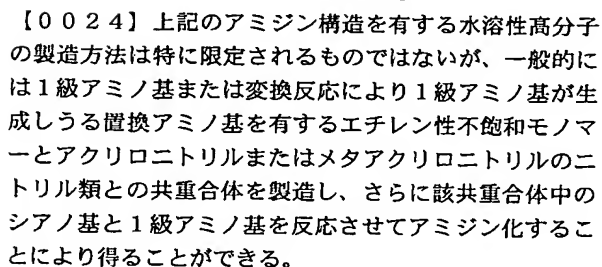
【００１５】本発明の請求項２の発明は、繰り返し単位（１）および／または（２）が４０～８０モル％であることを特徴とする請求項１記載の紙の表面塗布剤である。

【0016】本発明の請求項3の発明は、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとの共重合体の酸加水分解物からなることを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の紙の表面塗布剤である。

【0017】本発明の請求項4の発明は、印刷適性を改善することを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤である。

【0018】本発明の請求項5の発明は、インクジェット用の記録紙用として使用することを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤である。

【0019】本発明の請求項6の発明は、インクセット★



★性の向上剤として使用することを特徴とする請求項1ないし請求項3記載の紙の表面塗布剤である。

【００２０】本発明の請求項７の発明は、紙の表面強度を向上させることを特徴とする請求項１ないし請求項３記載の紙の表面塗布剤である。

【００２１】本発明の請求項８の発明は、紙の内部強度を向上させることを特徴とする請求項１ないし請求項３記載の紙の表面塗布剤である。

【0022】上記の(1)と(2)で表されるアミジン単位は、5員環から成るアミジン構造を有しており、核磁気共鳴分光法(NMR)や赤外分光法(IR)などの分析において通常、等価で観測されるものであり(1)と(2)の総量として定量される。しかしながら下記の概念図に示すように、後述する重合体のアミジン化反応における生成高分子の繰り返し単位を考えた場合、(1)と(2)で表される2種類の繰り返し単位を考慮しなければならない。なお下記概念図においてCN基とNH<sub>2</sub>基はアミジン化反応に関与しなかったシアノ基単位およびアミノ基単位を示している。

【0 0 2 3】

【化 1 3】

【0025】上記のエチレン性不飽和モノマーとして  
は、一般式

$$[\text{化}14] \text{CH}_2 = \text{CR}^2 - \text{NHCOR}^3$$

(式中、 $R^2$  は水素原子またはメチル基を、 $R^3$  は炭素数 1 から 4 のアルキル基または水素原子を表す。) で表される化合物が好ましい。

【0026】共重合体中において、かかる化合物に由来する置換アミノ基は、加水分解あるいは加アルコール分

7

解により容易に1級アミノ基に変換される。更にこの1級アミノ基は、隣接したシアノ基と反応してアミジン化する。該化合物としては、N-ビニルホルムアミド ( $R^2 = H, R^3 = H$ ), N-ビニルアセトアミド ( $R^2 = H, R^3 = CH_3$ ) などが例示される。

【0027】これらのエチレン性不飽和モノマーとニトリル類との共重合モル比は通常20:80から80:20であるが、もし所望ならばこの範囲外の重合モル比、たとえば更にエチレン性不飽和モノマーの比率の大きい重合モルを採用することもできる。表面塗布剤としての応用を考えた場合、カチオン性高分子中に占めるアミジン単位の比率が大きいほうが性能が高い。またアミン単位も表面塗布剤としての性能に寄与していると考えられる。従って塗布剤として好適な共重合体を与えるエチレン性不飽和モノマーとニトリル類との共重合モル比は一般に20:80から80:20、特に好ましくは40:60から60:40である。

【0028】エチレン性不飽和モノマーとニトリル類との共重合の方法としては、通常のラジカル重合法が用いられ、塊状重合、水溶液沈殿重合、懸濁重合、乳化重合などの何れも用いることができる。溶媒中で重合させる場合、原料モノマー濃度が通常5から80重量%、好ましくは20から60重量%で実施される。重合開始剤には一般的なラジカル重合開始剤を用いることができるが、アゾ化合物が好ましく、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパンの塩酸塩などが例示される。また重合反応は一般に不活性ガス気流下、30から100℃の温度で実施される。得られた共重合体はそのままの状態あるいは希釈して、即ち、溶液状、あるいは懸濁状でアミジン化反応に供することができる。また公知の方法で脱溶媒、乾燥し、共重合体を固体として分離した後、固体状態でアミジン化反応に供することもできる。

【0029】アミジン化反応は、エチレン性不飽和モノマーとして前記一般式で示されるN-ビニルアミド化合物を用いた場合には、共重合体の置換アミノ基を一級アミノ基に変換し、次いで生成した一級アミノ基と隣接するシアノ基と反応させてアミジン構造を生成させるという二段階反応により本発明に係る水溶性高分子を製造することができる。そして好ましくは、該共重合体を強酸または強塩基の存在下、水またはアルコール溶液中で加温して、一段階でアミジン構造を生成させる。この場合においても、まず一級アミノ基が中間構造として生成していると考えられる。

【0030】該反応の具体的条件としては、例えば共重合体に対してその置換アミノ基に対して通常0.9~5.0倍、好ましくは1.0~3.0倍当量の強酸、好ましくは塩酸を加え、通常80~150℃、好ましくは90~120℃の温度で、通常0.5~50時間加熱することによりアミジン単位を有するカチオン性高分子とすることができる。一般に置換アミノ基に対する強酸の

8

当量比が大きいほど、かつ、反応温度が高いほどアミジン化が進行する。またアミジン化に際しては、反応に供する共重合体に対し、通常10重量%以上、好ましくは20重量%の水を反応系内に存在させる。

【0031】本発明に係る水溶性高分子から成る表面塗布剤は、最も典型的には上記で説明したところに従い、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとを共重合させ、生成した共重合体を通常、水懸濁液として塩酸の存在化に加熱して置換アミノ基と隣接するシアノ基からアミジン単位を形成させることにより製造される。そして共重合に供するN-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとのモル比、及び共重合体のアミジン化条件を選択することにより、各種の組成の水溶性高分子から成る表面塗布剤を製造することができる。

【0032】本発明に係る水溶性高分子から成る表面塗布剤の代表的なものの一つは、前記(1)および/または(2)で表される繰り返し単位を20~90モル%、前記(3)で表される繰り返し単位を0~20モル%、前記(4)で表される繰り返し単位を0~70モル%および前記(5)で表される繰り返し単位0~70モル%含有しており、かつ0.1~10dl/gの還元粘度を有している。なお、本発明において、還元粘度は1規定の食塩水中、0.1dl/gの溶液として25℃で測定するものとする。上述の表面塗布剤において、定着剤の性能に大きく寄与するのはアミジン単位であると考えられる。

【0033】アミジン単位の比率が大きいほど、表面塗布剤としての性能は一般的に向上する傾向にある。しかし上述の共重合体を塩酸水溶液中で加熱する方法などではアミジン単位が90モル%を越える比率のものを製造することは困難である。従って表面塗布剤に占めるアミジン単位の比率は、通常20から85モル%であるのが好ましい。

【0034】繰り返し単位(3)は、アクリロニトリルに比して高価なN-ビニル化合物に由来するが、その存在は塗布剤としての性能に有利には貢献していないようである。繰り返し単位(3)が多くなると、表面塗布剤の耐水性が低下する場合がある。しかしながら、アミジン単位の比率が50モル%以上の場合には、繰り返し単位(3)が多量に存在しても性能の優れた表面塗布剤となる。生成する水溶性高分子は、一般にはそのままでは安定性が悪いので、強酸を添加して繰り返し単位(1)、(2)および(5)のカチオン性単位を完全に中和しておくことが好ましい。

【0035】繰り返し単位(4)の表面塗布剤としての性能におよぼす影響は明らかではないが、記録画像の耐水性、耐光性に多少とも良い影響を与えていることが推定され、少なくとも悪影響はないと考えられる。繰り返し単位(4)は重合体中に0~70モル%存在するが、ニトリルは安価なモノマーなので繰り返し単位(4)の

存在は、表面塗布剤の製造コストを低下させ、コストに対する性能の優位性を向上させるのに有効である。繰り返し単位(4)の好適な存在比率は5~60モル%、特に5~50モル%である。

【0036】本発明に係る表面塗布剤において、繰り返し単位(4)とアミジン単位とのモル比〔(1)+(2)/(4)〕は一般に0.5~10.0の範囲にあるべきである。なぜならばアミジン単位の多いほうが一般的に表面紙質向上機能は優れていると考えられるからである。

【0037】繰り返し単位(5)はカチオン性であり、アミジン単位と同じく表面紙質向上に有効に作用していると考えられる。繰り返し単位(5)は塗布剤中に0から70モル%、好ましくは5~60モル%存在する。繰り返し単位(1)、(2)および(5)はいずれも繰り返し単位(3)から誘導されるものである。従って一般的に言ってできるだけ多くの繰り返し単位(3)が、繰り返し単位(1)、(2)または(5)に変換されているのが好ましい。表面塗布剤に占める繰り返し単位(1)、(2)および(5)の合計は一般に30モル%以上、好ましくは40から95モル%である。

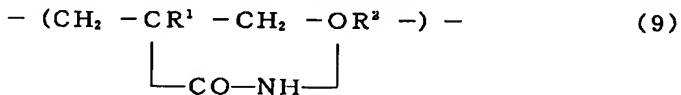
【0038】これは重合体を構成する各繰り返し単位のうち、表面塗布剤の機能に有利に貢献すると考えられる繰り返し単位が大部分をしめることを意味する。なお、本発明に係る表面塗布剤において繰り返し単位(5)とアミジン単位とのモル比〔(1)+(2)/(5)〕は、一般に0.5~10.0の範囲にある。繰り返し単位(5)よりもアミジン単位のほうが塗布剤の性能によ\*



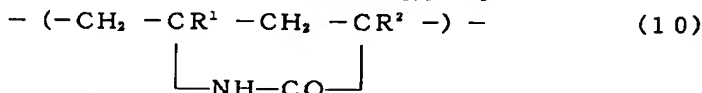
【0041】 ※ ※ 【化16】



【0042】 ★ ★ 【化17】



【0043】 ☆40☆ 【化18】



【0044】本発明に係る水溶性高分子からなる表面塗布剤の還元粘度は、前述の如く通常0.1~10dl/g、好ましくは、0.5から7.0dl/gの範囲にある。この理由としては、粘度があまり高すぎると、紙への表面塗工の過程で支障をきたすこと、また取扱も悪くなる。一方、粘度が低すぎると表面強度向上効果、耐水性などが悪くなり実用的でない。

\*り有効に作用すると考えられるので〔(1)+(2)/(5)〕は1.0から5.0の範囲にあるほうが好ましい。

【0039】本発明に係る表面塗布剤は繰り返し単位(6)のようなアニオン性繰り返し単位を含有する。例えば下記の繰り返し単位(7)で表されるカルボキシル基は繰り返し単位(4)の加水分解によって、一般的には0~5モル%生成するが、両性高分子を製造する場合はアクリル酸、メタクリル酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、イタコン酸のようなアニオン性モノマーを共重合するほうが便利である。一般に0~20モル%が好適であるが、0~10モル%がさらに好ましい。20モル%以上になるとアニオン性が強くなり過ぎアミジン構造の特徴が発現されず実用的ではない。本発明に係る表面塗布剤には、前述の繰り返し単位(1)の他、さらに他の繰り返し単位が含まれていてもよい。しかし前述の繰り返し単位(1)~(6)の合計が90モル%以上を占めるべきである。本発明に係る表面塗布剤に含まれる他の繰り返し単位としては下記(8)~(10)のようなものが挙げられる。繰り返し単位(8)は繰り返し単位(4)の加水分解によって生成し、通常0~5モル%の範囲にある。繰り返し単位(9)および(10)は繰り返し単位(5)と繰り返し単位(8)によって生成し、通常0から5モル%生成する。

【0040】

【化15】

【0045】本発明に係る水溶性高分子の使用法としては、表面塗布で行う。抄紙乾燥を行った後、本発明に係る水溶性高分子の単独溶液または他の塗工用薬剤と混合した塗工液をサイズプレス、ゲートロールコーター、ブレードコーターあるいはキャレンダーで行うことが一般的である。

【0046】本発明に係る水溶性高分子は他の塗工用薬

剤と併用して使用できる。たとえばカチオン変性デンプン、酸化デンプン、ポリビニルアルコール、表面塗工用ポリアクリルアミドなど、あるいは表面サイズ剤との混合液にして塗工することもできる。また塗工用顔料としては、微粉末珪酸、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウムなどを挙げることができる。その他表面サイズ剤、防滑剤、防腐剤、消泡剤、粘度調節剤、染料などの添加剤を併用しても差し支えない。

【0047】また本発明に係る水溶性高分子のこれら塗工層中への添加量としては、通常 $0.05\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ である。本発明に係る水溶性高分子を表面塗布剤として使用する場合の塗工原紙は特に制限はなく、酸性抄紙、中性抄紙のコート原紙、新聞用紙、印刷筆記用紙、フォーム用紙、PPC用紙などの各原紙に塗工することができる。

【0048】

【実施例】本発明を一層明らかにするために、本発明の表面塗布剤である水溶性高分子の製造例を参考例として示し、次いで本発明の塗布剤による紙の処理、およびその結果についての実施例を示す。なお実施例は代表例であり本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において「%」は特に断らないかぎり、「重量%」を意味する。

【0049】（水溶性高分子の製造例）攪拌機、窒素導入管、コンデンサーを備えた反応装置に表1に示すような組成で単量体 $20\text{ g}$ 、脱塩水 $133.1\text{ g}$ を仕込んだ。窒素ガス気流中下、 $60^\circ\text{C}$ に昇温後 $30$ 分間保持した後、 $2, 2'$ -アゾビスアミジノプロパン $2$ 塩酸塩の $10\%$ 水溶液 $0.19\text{ g}$ を添加し、攪拌下 $60^\circ\text{C}$ に $4$ 時間保持し、水中に重合体が析出した懸濁物を得た。なお重合度調節のため連鎖移動剤として $2$ -メルカプトエタノールを $\text{NO. } 1$ と $\text{NO. } 2$ は対単量体 $0.8\%$ 、 $\text{NO. } 3$ と $\text{NO. } 4$ および $\text{NO. } 7$ から $\text{NO. } 10$ は $0$ 、

$2\%$ 、 $\text{NO. } 5$ と $\text{NO. } 6$ は $0.05\%$ 、それぞれ重合時添加した。また $\text{NO. } 7$ および $\text{NO. } 8$ はアクリル酸を共重合し、 $\text{NO. } 9$ および $\text{NO. } 10$ は $N$ -ビニルホルムアミド単独重合体である。重合後、該懸濁物に重合体中のホルミル基に対して表1のような当量の塩酸を添加して攪拌しつつ、 $90^\circ\text{C}$ に $4$ 時間保持し重合体をアミジン化した。得られた重合体の溶液をアセトン中に添加し、析出せしめ、これを乾燥して固体状重合体 $\text{NO. } 1$ から $\text{NO. } 10$ を得た。該重合体 $\text{NO. } 1$ から $\text{NO. } 10$ につき以下に示す方法により組成と還元粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0050】（組成の分析法）アミジン化を行う前の各種重合体の組成は $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル（ $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴スペクトル）の各モノマー単位に対応した吸収スペクトルの積分値より算出した。アミジン化後の重合体 $\text{NO. } 1$ から $\text{NO. } 10$ の組成は $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの各繰り返し単位に対応した吸収ピークの積分値より算出した。なお繰り返し単位（1）と（2）は区別することなく、その総量としてもとめた。繰り返し単位（9）と（10）も区別することなくその総量としてもとめた。また繰り返し単位（1）と（2）、（8）および（9）と（10）の吸収ピークは $170\text{ ppm}$ から $185\text{ ppm}$ 付近に近接した位置に認められたため、以下のような方法により各吸収ピークに対応する構造を帰属した。即ち重合体の元素分析、水分量の測定により重量収支を確認し、さらに重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの他にIRスペクトルも測定し、重合体のスペクトルとアミジン基、アミド基及びラクタム基などを既知化合物でのスペクトルと詳細に比較検討する方法を採用したものである。

【0051】（還元粘度の測定）重合体 $\text{NO. } 1$ から $\text{NO. } 10$ につき、 $1$ 規定の食塩水中 $0.1\text{ g/dl}$ の溶液として $25^\circ\text{C}$ でオストワルトの粘度計を用いて測定した。

【0052】

【表1】



製造例 重合体No	仕込み単量体 (モル%)				重 合 体								還元粘度 (dl/g)
	AN <sup>1)</sup>	NVF <sup>2)</sup>	AAC <sup>3)</sup>	HCℓ <sup>4)</sup> (当量)	繰り返し単位(モル%)								
					(1) + (2)	(3)	(4)	(5)	(8)	(7)	(9) + (10)		
1	50	50	0	1.0	28	24	34	13	1	0	0	0.52	
2	50	50	0	1.4	62	3	15	15	0	3	2	0.54	
3	50	50	0	1.0	26	22	36	15	1	0	0	1.7	
4	50	50	0	1.4	61	10	10	12	2	3	2	1.9	
5	50	50	0	1.0	24	22	36	17	1	0	0	3.4	
6	50	50	0	1.4	60	9	18	10	1	1	1	3.2	
7	47.5	47.5	5	1.0	56	11	14	14	0	5	0	1.5	
8	45	45	10	1.4	59	6	14	10	1	10	0	1.6	
9	0	100	0	1.0	0	55	0	45	0	0	0	1.5	
10	0	100	0	1.4	0	23	0	77	0	0	0	1.3	

1) AN: アクリロニトリル

2) NVF: N-ビニルホルムアミド

3) AAC: アクリル酸

4) HCl: N-ビニルホルムアミドに対する塩酸の当量

## 【0053】(実施例1~8)

## (1) 水溶性高分子の塗布

坪量70g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度25秒の上質紙を支持体とし、微粉末シリカ100g、ポリビニルアルコール50g、本発明の水溶性高分子3g、水500gの割合で混合した塗工液を調製し、試験用サイズプレス(熊谷理機社製)により固形分で18.8g/m<sup>2</sup>片面塗布した。下記のように印刷後、インク定着試験を行っ

## (2) インク定着性試験

a. 印刷: インクジェットプリンター[BJC-600J(キャノン社製)]によってマゼンタ(M)、シアン(C)、イエロー(Y)、ブラック(B)の各色について印字した。

b. 耐水性: 印字した画像を3リットル/分の流水中に5分間放置し、試験前後の画像濃度をマクベスデンシドメータRD918で測定し、残色の度合いを百分率で表

示した。

c. 耐光性: 印字した画像をフェードメーターに投入し、60℃、24時間照射し、照射前後の画像濃度をマクベスデンシドメーターで測定して残色の度合いを百分率で表示した。以上の結果をまとめて表2に示す。

【0054】(比較例1~5) 比較のため、N-ビニルホルムアミド単独重合体の塩酸加水分解物(重合体NO. 9、重合体NO. 10)(比較例1~2)、ポリエチレンイミン(重合体NO. 11)(比較例3)、ジシアジアミド-ホルマリン樹脂(重合体NO. 12)

(比較例4)の各重合体についても同様な割合で配合した分散液を調製して塗布して試験した。重合体を使用しなかった場合についても同様にして試験した(比較例5)。以上の結果をまとめて表2に示す。

## 【0055】

## 【表2】

		重合体 No.	耐水性				耐光性			
			M	C	Y	B	M	C	Y	B
実施例	1	1	80	95	103	88	55	78	101	75
	2	2	85	99	102	90	58	78	100	78
	3	3	85	94	100	88	54	70	100	73
	4	4	93	98	102	92	58	77	102	78
	5	5	80	94	100	87	59	75	100	76
	6	6	85	98	101	90	63	77	100	76
	7	7	88	98	104	90	57	75	100	73
	8	8	81	93	101	88	60	69	100	72
比較例	1	9	66	67	100	75	42	56	100	62
	2	10	76	70	82	82	44	59	80	69
	3	11	60	62	100	75	45	55	72	65
	4	12	51	52	88	65	40	45	93	55
	5	無処理	32	43	66	32	35	32	60	33

【0056】（実施例9～16）実施例1と同様にして水溶性高分子の塗布および塗布後の試験片の印字、および耐水性、耐光性試験を行った。原紙は実施例1と同様品を支持体とし、製紙用ホワイトカーボン100g、ポリビニルアルコール50g、水溶性高分子4.5g、水500gの割合で混合し、固形分で14.0g/m<sup>2</sup>片面塗布した。結果を表3に示す。

【0057】（比較例6～10）比較のため重合体N

\*O. 9（比較例6）、重合体NO. 10（比較例7）、重合体NO. 11（比較例8）、重合体NO. 12（比較例9）の各重合体を用いて実施例9と同様にして試験した。重合体を使用しなかった場合についても同様に試験した（比較例10）。以上の結果をまとめて表3に示す。

【0058】

【表3】

		重合体 No.	耐水性				耐光性			
			M	C	Y	B	M	C	Y	B
実施例	9	1	85	95	100	90	60	65	101	68
	10	2	95	99	102	95	71	69	100	72
	11	3	88	94	100	90	66	64	100	65
	12	4	85	98	102	96	70	70	100	71
	13	5	87	94	100	81	62	62	100	70
	14	6	97	98	101	97	70	69	100	64
	15	7	93	98	101	84	74	72	100	72
	16	8	84	95	101	90	61	64	100	66
比較例	6	9	86	58	100	75	51	45	85	54
	7	10	70	60	100	82	55	45	90	59
	8	11	60	62	100	65	45	40	82	58
	9	12	80	82	100	85	30	35	93	40
	10	無処理	32	43	88	32	35	32	80	33

【0059】（実施例17～24）実施例1と同様に水溶性高分子の塗布および塗布後の試験片の印字、および耐水性、耐光性試験を行った。原紙は実施例1と同様品を支持体とし、微粉シリカ100g、ポリビニルアルコール45g、水溶性高分子6.0g、水500gの割合で混合し、固形分で10.0g/m<sup>2</sup>片面塗布した。結果を表4に示す。

【0060】（比較例11～15）比較のため重合体N

O. 9（比較例11）、重合体NO. 10（比較例12）、重合体NO. 11（比較例13）、重合体NO. 12（比較例14）の各重合体を用いて実施例17と同様にして試験した。重合体を使用しなかった場合についても同様に試験した（比較例15）。以上の結果をまとめて表4に示す。

【0061】

【表4】

		重合体 No.	耐水性				耐光性			
			M	C	Y	B	M	C	Y	B
実施例	17	1	80	90	100	90	60	65	80	68
	18	2	88	96	102	95	71	69	92	72
	19	3	80	90	100	90	66	64	90	65
	20	4	85	94	102	96	70	70	93	71
	21	5	80	88	100	81	62	62	89	64
	22	6	88	94	101	97	70	69	92	70
	23	7	86	94	101	94	74	72	90	72
	24	8	80	90	101	90	61	64	88	66
比較例	11	9	65	80	90	75	51	45	80	54
	12	10	60	80	95	82	55	45	90	59
	13	11	55	80	80	65	45	40	82	58
	14	12	65	85	90	85	30	35	93	40
	15	無処理	32	53	88	32	35	32	80	33

【0062】（実施例25～32）本発明の水溶性高分子を用いて、サイズプレスの試験を行った。

（1）サイズプレス

本発明の水溶性高分子（重合体No. 1～8）を最終濃度が2.5%となるように水で希釈した後、試験用サイズプレスにより、市販上更紙（坪量55g/m<sup>2</sup>）を用い、塗布量が1.0g/m<sup>2</sup>となるよう両面塗布した。乾燥はドラムドライヤーにより90℃、1分で行い、乾燥後20℃、65%RHの条件により24時間放置し調湿する。

（2）紙質測定

a. ドライピック

RI印刷試験機を用いインキのT. V. 8、インキ量0.5mlで印刷した。

b. ウェットピック

RI印刷試験機を用いインキT. V. 8、インキ量0.5mlで印刷した。いずれも評価は印刷後の紙むけ状態を観察し、5を優とし、1を劣として5段階で評価する。

c. インキセツト性

新聞用オフセットインキ0.5mlを用い、RI印刷適性試験により印刷した後、上更紙に圧着させて裏移りの程度によりインキセツト性を判定する。5を優とし、1を劣として5段階で評価する。

d. 白色度 JIS 8123に準じて（1）でサイズプレスした紙の白色度を測定した。

e. 不透明度 JIS 8138Aに準じて（1）でサイズプレスした紙の不透明度を測定した。以上の結果を表5に示す。

【0063】（比較例16～19）比較のために、N-ビニルホルムアミド単独重合体の塩酸加水分解物（重合体重合体NO. 10（比較例16）、ポリエチレンイミン（重合体NO. 11）（比較例17）、酸化デンプン【王子エースA】（重合体NO. 13）（比較例18）、アクリルアミド90モル%とアクリル酸10モル%共重合体【10%濃度時の粘度8500cp（25℃）】（重合体NO. 14）（比較例19）についても同時に行った。以上の結果をまとめて表5に示す。

【0064】

【表5】

		重合体 NO.	ドライピック	ウェットピック	インキセツト性	白色度 (%)	不透明度 (%)
実施例	25	1	4.7	4.2	4.0	60.8	94.2
	26	2	5.0	4.5	4.5	61.0	94.7
	27	3	4.8	4.3	4.0	61.2	94.5
	28	4	5.0	4.8	4.5	61.2	94.4
	29	5	4.8	4.2	4.0	61.0	94.6
	30	6	5.0	4.8	4.5	61.0	94.7
	31	7	4.5	4.5	4.0	61.0	94.2
	32	8	4.5	4.2	4.0	60.5	94.1
比較例	16	10	4.0	3.5	3.0	60.7	94.4
	17	11	4.0	3.5	3.5	60.5	94.0
	18	13	3.0	3.0	3.0	60.8	94.3
	19	14	3.0	3.0	3.5	61.0	94.2

【0065】（実施例33～40）本発明の水溶性高分子を用いて、サイズプレスの試験を行った。

（1）サイズプレス

本発明の水溶性高分子（重合体NO. 1～8）を最終濃度が1.9%となるように水で希釈した後、表面サイズ剤としてハーコンS20を対液0.11%となるように添加した後、試験用サイズプレスにより、市販上質紙【坪量70g/m<sup>2</sup>】を原紙として用い塗布量が0.7g/m<sup>2</sup>となるよう両面塗布した。乾燥はドラムドライヤーにより90℃、1分で行い、乾燥後20℃、65% RHの条件により24時間放置し調湿する。

（2）紙質測定

a. 内部強度

スコットボンド法、インターナルボンドテスター（熊谷理器製）を使用し、接着圧1kg/cm<sup>2</sup>、30秒の条件で測定した。

b. 表面強度

ドライピック

RI印刷試験機を用いインキのT. V. 18、インキ量0.5mlで印刷した。

ウェットピック

20

\*

		重合体 NO.	サイズ度 (秒)	スコットボンド (kgfcm)	ドライピック	ウェットピック	裂断長 (Km)
実 施 例	33	1	11.4	1.85	4.2	4.0	5.20
	34	2	12.5	1.75	4.8	4.5	5.38
	35	3	11.5	1.68	4.2	4.0	5.22
	36	4	12.8	1.77	4.8	4.5	5.40
	37	5	11.7	1.70	4.5	4.2	5.25
	38	6	12.9	1.80	4.8	4.8	5.50
	39	7	12.0	1.77	4.5	4.2	5.30
	40	8	11.8	1.72	4.5	4.2	5.30
比 較 例	20	10	11.2	1.58	3.5	3.0	4.22
	21	11	12.0	1.62	3.8	3.0	4.20
	22	13	10.8	1.50	3.5	3.0	4.00
	23	14	11.0	1.55	4.0	3.5	4.15

【0068】

【発明の効果】本発明は紙の表面塗布剤に関するものであり、アミジン構造単位を有する特定の水溶性高分子を抄紙後の紙表面上に塗布することにより、紙の表面強度、内部強度、耐水性、耐光性、アニオン性水性インキ

40

\*RI印刷試験機を用いインキのT. V. 18、インキ量0.5mlで印刷した。いずれも評価は印刷後の紙むけ状態を観察し、5を優とし、1を劣として5段階で評価する。

c. サイズ度 ステキヒト法JIS 8122に準じて（1）でサイズプレスした紙のサイズ度を測定した。

d. 引張強度 JIS 8113に準じて（1）でサイズプレスした紙の引張強度を測定し、裂断長（Km）を計算により求めた。以上の結果を表6に示す。

【0066】（比較例20～23）比較のために、N-ビニルホルムアミド単独重合体の塩酸加水分解物（重合体重合体NO. 10（比較例20）、ポリエチレンイミン（重合体NO. 11）（比較例21）、酸化デンプン【商品名：王子エースA】（重合体NO. 13）（比較例22）、アクリルアミド90モル%とアクリル酸10モル%共重合体【10%濃度時の粘度8500cp（25℃）】（重合体NO. 14）（比較例23）についても同時に行った。以上の結果をまとめて表6に示す。

【0067】

【表6】

の定着性などを改良できる。本発明の表面塗布剤で表面紙質を改良した紙はカラー写真に匹敵する程度の高解像度、高品質の記録画像が得られる被記録材としても好ましく使用される。

【手続補正書】

【提出日】平成7年3月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】（実施例41～48）実施例1と同様にし

て水溶性高分子の単独塗布および塗布後の試験片の印字、および耐水性、耐光性試験を行った。原紙は実施例1と同様品を支持体とし、水溶性高分子2.5gを水97.5gに溶解した溶液により固形分で片面0.4g塗布した。結果を表7に示す。

（比較例24～28）比較のため重合体NO. 9、重合体NO. 10、重合体NO. 11、重合体NO. 12の

各重合体を用いて実施例41と同様にして試験した（比較例24～27）。また重合体無塗布の紙についても試験した（比較例28）。以上をまとめて表7に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

\*【補正方法】追加

【補正内容】

【0069】

【表7】

\*

		重合体No.	耐水性				耐光性			
			M	C	Y	B	M	C	Y	B
実施例	41	1	69	72	70	62	60	60	65	62
	42	2	75	76	75	65	66	60	70	65
	43	3	66	73	70	61	59	60	66	60
	44	4	77	77	77	66	68	63	72	67
	45	5	69	70	68	60	62	61	65	60
	46	6	68	76	75	65	65	65	73	65
	47	7	65	70	73	60	64	62	65	64
	48	8	60	65	70	60	64	61	64	63
比較例	24	9	54	50	46	45	35	40	57	47
	25	10	40	40	50	46	40	42	55	45
	26	11	40	44	52	48	38	45	49	43
	27	12	35	39	50	45	35	40	52	46
	28	無塗布紙	30	32	43	37	30	34	41	38

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】追加

【補正内容】

【0070】（実施例49～57）実施例41と同様にして水溶性高分子と市販表面強度剤A（ポリアクリルアミド系）、市販表面強度剤B（ポリビニルアルコール系）、市販表面強度剤C（酸化デンプン）との各混合塗布について試験した。原紙は実施例1と同様の紙を支持体とし、水溶性高分子2.0gと市販表面強度剤4.0gを水94.0gに溶解した溶液により片面0.4g塗布した。結果を表8に示す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】追加

【補正内容】

【0071】（比較例29～37）比較のため重合体No. 10および重合体No. 12の各重合体を用いて実施例49と同様にして試験した（比較例29～34）。また市販表面強度剤のみを塗布した紙についても試験した（比較例35～37）。以上をまとめて表8に示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】追加

【補正内容】

【0072】

【表8】

		重合 体 No	市 販 表 面 強度剤	耐 水 性				耐 光 性			
				M	C	Y	B	M	C	Y	B
実 施 例	49	2	A	87	87	73	59	81	54	70	86
	50	4	A	86	88	75	60	84	55	70	85
	51	6	A	85	85	72	58	85	56	70	85
	52	2	B	85	86	71	60	63	55	72	87
	53	4	B	84	85	70	82	66	59	73	83
	54	6	B	85	88	70	62	65	59	70	85
	55	2	C	80	82	73	58	59	52	65	80
	56	4	C	80	82	73	57	59	50	84	80
	57	6	C	59	61	73	55	56	50	82	58
比 較 例	29	10	A	52	48	61	40	35	40	57	47
	30	12	A	55	45	61	40	40	42	55	45
	31	10	B	50	47	60	42	38	45	49	43
	32	12	B	50	47	60	45	35	40	52	46
	33	10	C	43	42	52	37	30	34	41	38
	34	12	C	41	42	55	35	30	35	35	35
	35	—	A	30	35	45	30	25	26	30	25
	36	—	B	32	35	46	30	25	25	35	28
	37	—	C	30	33	40	25	25	20	28	25

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】追加

【補正内容】

【0073】

【発明の効果】本発明は紙の表面塗布剤に関するもので

あり、アミジン構造単位を有する特定の水溶性高分子を抄紙後の紙表面上に塗布することにより、紙の表面強度、内部強度、耐水性、耐光性、アニオン性水性インキの定着性などを改良できる。本発明の表面塗布剤で表面紙質を改良した紙はカラー写真に匹敵する程度の高解像度、高品質の記録画像が得られる被記録材としても好ましく使用される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 H 19/20